
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, MARILISA MATTACE-RASO,
GABRIELLA RAMBALDI

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli
elementi più elettropositivi. - IX. La fase tipo B 20
nel sistema di leghe alluminio-palladio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 498-502.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_498_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica inorganica. — *Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi.* — IX. *La fase tipo B 20 nel sistema di leghe alluminio-palladio* (*). Nota di RICCARDO FERRO, MARILISA MATTACE-RASO e GABRIELLA RAMBALDI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

INTRODUZIONE.

Nel sistema alluminio-palladio [1] era già nota l'esistenza di una fase intermedia di composizione prossima al rapporto 1 : 1 che a temperature più alte di quella ambiente (mediamente circa 700° C a seconda della composizione) si trasforma in una modificazione tipo CsCl [2]. Per questa fase era suggerita l'esistenza di un certo intervallo di soluzioni solide.

Nel corso di studi su leghe dell'Al con i metalli dell'VIII gruppo si ebbe occasione di preparare diverse leghe col palladio [3] e, mentre per concentrazioni appena leggermente più alte in Pd appariva un'altra fase (presumibilmente in buon accordo con quanto hanno descritto Schubert ed Esslinger che hanno studiato [4] una fase la cui composizione è pure estremamente vicina ad AlPd ma corrisponde ad un tenore di Pd che deve ritenersi leggermente superiore) si poté osservare in vari campioni di composizione equivalente al rapporto stechiometrico 1 : 1 o contenenti tenori leggermente più elevati di Al la comparsa di una fase isostrutturale al composto AlPt precedentemente studiato (ed avente struttura tipo B 20).

Nell'intervallo di composizione considerato la fase suddetta avente struttura tipo B 20 si può ottenere sia temprando le leghe da alte temperature, sia ricuocendole lungamente a bassa temperatura. Dato l'interesse generale legato a fasi di tale tipo è stato ritenuto utile studiarne in dettaglio le caratteristiche; a tale scopo sono stati preparati una serie di campioni, sottoponendoli poi ad una serie di trattamenti termici elaborati tenendo conto della forma del diagramma di stato quale è presumibile dalla descrizione riportata da Hansen ed Anderko (e in particolare del fatto che la temperatura di transizione dalla modificazione tipo CsCl, stabile ad alta temperatura, alla modificazione stabile a bassa temperatura si abbassa al crescere della composizione in Pd).

PREPARAZIONE DELLE LEGHE E METODO DI STUDIO.

Le leghe sono state preparate fondendo sotto argon (a circa 1700° C) in crogioli di Al₂O₃ opportuni miscugli dei due metalli (Al di purezza 99,99% e Pd di purezza superiore a 99,9%), lasciando poi raffreddare con continua

(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica generale e Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(**) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

agitazione nel forno fin verso 900–1000°C e ricuocendo per breve tempo a questa temperatura.

I campioni, contenuti nei crogioli di Al_2O_3 , venivano poi saldati elettricamente in opportuni recipienti di ferro pieni di argon e ulteriormente ricotti per una decina di giorni a temperature tra 700 e 500°C (a seconda della quantità di Pd). Ogni campione, dopo averne prelevato alcuni pezzetti per l'esame micrografico, era finemente polverizzato, la polvere divisa in due o tre porzioni che chiuse poi sotto alto vuoto in altrettante ampolline di quarzo venivano ricotte (circa 10 giorni) a temperature opportunamente scelte (in generale comprese tra 350 e 680°C) temprate in acqua e quindi utilizzate per l'esame coi raggi X (radiazione K_αCu , metodo Straumanis).

Su ogni lega è stata determinata (almeno due volte per ogni campione) la densità usando il metodo picnometrico e riempiendo sotto vuoto il picnometro con benzolo di elevata purezza.

Di ogni lega è stata eseguita inoltre l'analisi chimica (anche in questo caso su almeno due delle porzioni usate per l'esame X) sciogliendo in acqua regia, determinando il palladio con dimetilgliosima e l'Al come ossinato. Sono state scartate e non considerate per gli ulteriori esami le leghe (comunque molto poco numerose) i cui diversi dati analitici non potessero essere ritenuti coincidenti tra di loro e con la composizione di partenza. Data l'influenza, inoltre, che potrebbero avere elementi come il Pt od il Si nello stabilizzare la struttura in questione ne è stata esplicitamente controllata la presenza; per il Pt questo è stato ricercato nel Pd di partenza non riuscendone a mettere in evidenza la presenza di tracce ponderabili a partire da circa 0,3 gr di Pd. Il silicio è stato invece ricercato nelle leghe al termine dei vari trattamenti cui erano state sottoposte: nel dosaggio eseguito su alcuni campioni di altrettante leghe la quantità massima di silicio che poteva ritenersi eventualmente presente è apparsa inferiore allo 0,1 %.

Per l'esame micrografico ed il conseguente controllo dell'uniformità di composizione e distribuzione delle fasi, pezzetti di lega, della superficie più ampia possibile, dopo politura a secco sono stati attaccati usando in generale acido nitrico od acqua regia opportunamente diluiti. Sono riportate alcune tipiche microfotografie.

DESCRIZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI.

La struttura della fase è risultata come detto del tipo B 20 (tipo FeSi) cioè cubica. Per quanto riguarda intanto la costante della cella questa è stata misurata su varie composizioni in modo da ottenere un'idea anche dei limiti di omogeneità della fase. Le costanti sono state ottenute per estrapolazione in funzione di $1/2 (\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ utilizzando le medie di due o tre diverse misure per ogni fotogramma. Mediamente si può ritenere che gli errori nei valori riportati corrispondono a $\pm 0,001 \text{ \AA}$. I vari dati sono riportati nella Tabella I e l'andamento delle costanti per i campioni temprati da

TABELLA I.
Caratteristiche di leghe Al/Pd.

Numero lega	Al % trovato	Pd % trovato	Compos. atom. più probabile (Pd %)	Densità (gr/cm ³)	Costante reticolare (Å) in funzione della temperatura di tempra
1)	24,27 24,44 24,45 24,80	75,57 75,77 75,88 75,20	44,0 ₆	6,78 - 6,80	4,867 (350°) 4,868 ₅ (500°) 4,869 (680°) (*)
2)	23,08 24,25	77,09 76,44	45,2 ₈	7,06 - 7,08	4,868 (350°) 4,867 (500°) 4,870 (680°) (*)
3)	22,92 22,97	77,17 77,19	45,9 ₆	7,13 - 7,15	4,868 (350°) 4,870 (600°) (*)
4)	22,33 22,35	77,91 77,94	46,8 ₇	7,28 - 7,28	4,868 (350°) 4,869 (600°)
5)	21,60 22,50	78,33 78,31	47,3 ₇	7,45 - 7,45	4,867 ₅ (350°) 4,867 ₅ (500°) 4,867 ₅ (600°)
6)	21,54 21,49	78,54 78,75	48,0 ₃	7,44 - 7,46	4,867 (350°) 4,868 (660°)
7)	20,95 20,96	79,02 79,19	48,8 ₆	7,51 - 7,52	4,863 (350°) 4,863 (500°)
8)	20,71 20,78	79,70 79,52	49,3 ₀	7,56 - 7,58	4,862 (350°) 4,862 (600°)

Segue: TABELLA I.

Numero lega	Al % trovato	Pd % trovato	Compos. atom. più probabile (Pd %)	Densità (gr/cm ³)	Costante reticolare (Å) in funzione della temperatura di tempra
9)	20,58 20,70	79,42 79,59	49,39	7,62 - 7,66	4,862 (350°) 4,862 (500°)
10)	20,14 20,25	80,47 80,24	50,16	7,72 - 7,72	4,858 (350°) 4,858 (500°) 4,858 (600°)
11)	19,98 20,03	80,00 80,52	50,31	7,75 - 7,76	
12)	19,80 19,65	80,61 80,00	50,87	7,81 - 7,82	
13)	19,08 19,55	80,56 80,31	51,04	7,77 - 7,78	
14)	19,08 19,19	80,91 81,05	51,69	7,85 - 7,90	
15)	18,61 18,67	81,44 81,53	52,51	7,97 - 7,98	
16)	17,15	82,49	54,88	8,20 - 8,24	
17)	15,65 15,62	84,19 84,23	57,67	8,48 - 8,49	

Sui fotogrammi delle polveri di questi campioni sono solo visibili le righe della fase successiva.

(*) Sui fotogrammi delle leghe 1, 2, 3 sono osservabili anche le righe della fase precedente.

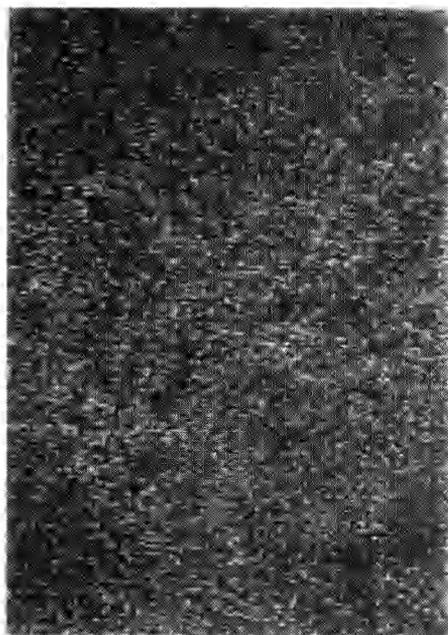


Fig. 2. - Lega al 45,96 at. Pd % (lega N. 3) - 500X.

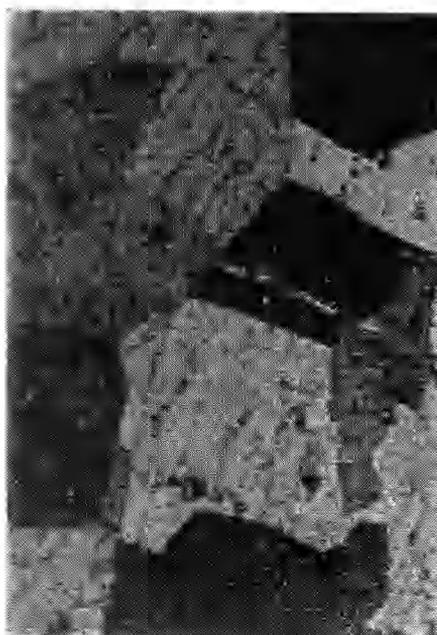


Fig. 4. - Lega al 51,63 at. Pd % (lega N. 14) - 250X.

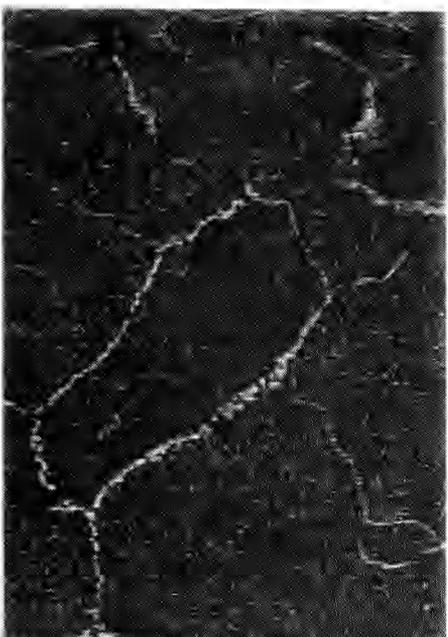


Fig. 1. - Lega al 45,78 at. Pd % (lega N. 2) - 250X.

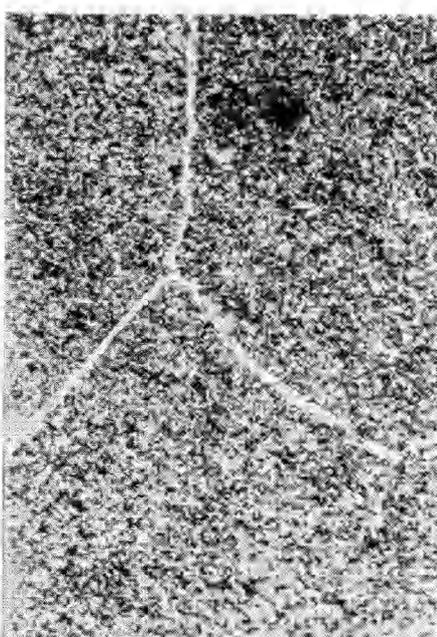


Fig. 3. - Lega al 46,87 at. Pd % (lega N. 4) - 500X.

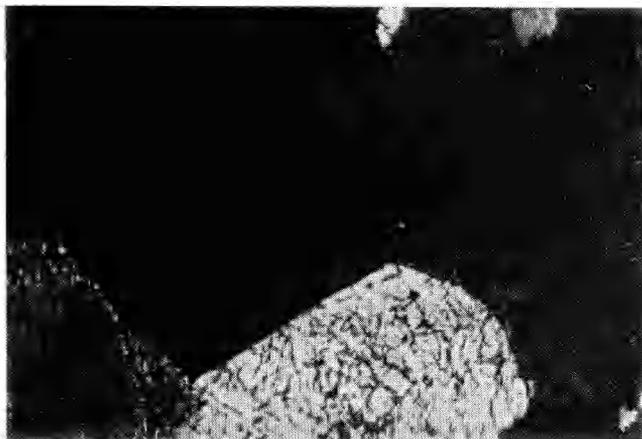


Fig. 1. - Lega al 52,51 at. Pd % (lega N. 15). 250X.

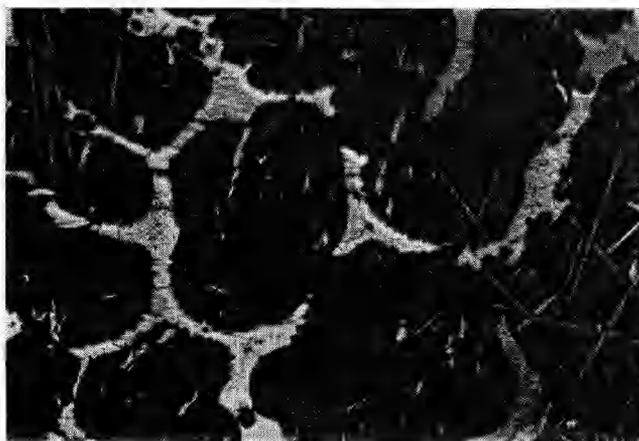


Fig. 2. - Lega al 57,67 at. Pd % (lega N. 17). 250X.